

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000011756 A**

(43) Date of publication of application: **14.01.00**

(51) Int. Cl

H01B 1/12

C08L101/02

H01M 8/02

(21) Application number: **10174352**

(22) Date of filing: **22.06.98**

(71) Applicant:

**TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC**

(72) Inventor:

**TANIGUCHI TAKUMI
KAWAKADO MASAYA
MORIMOTO TOMO**

**(54) HIGH-DURABILITY SOLID HIGH MOLECULAR
ELECTROLYTE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high molecular electrolyte that has oxidation resistance which is equal to or more than that of a fluorine electrolyte or practically sufficient and can be manufactured at low cost by mixing a high molecular compound having an electrolyte group and a hydrocarbon part with a compound containing phosphorus.

SOLUTION: Because a high molecular compound having an electrolyte group and a hydrocarbon part is mixed with a compound containing phosphorus, the oxidation resistance of the hydrocarbon part is

improved, so that a solid high molecular electrolyte having high durability can be provided. In addition, because the high molecular compound having the hydrocarbon part is relatively less expensive, the high molecular electrolyte having oxidation resistance which is equal to or more than that of a fluorine electrolyte or practically sufficient can be manufactured at low cost by mixing a functional group containing phosphorus in a range equal to or more than 0.1 mol.% of the whole electrolyte group. If it is used, for instance, as an electrolyte film for a solid high molecular type fuel cell, the solid high molecular type fuel cell excellent in durability can be manufactured at low cost and its effect is extremely great from an industrial view point.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-11756

(P2000-11756A)

(43)公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51)Int.Cl.
H 01 B 1/12
C 08 L 101/02
H 01 M 8/02

識別記号

F I
H 01 B 1/12
C 08 L 101/02
H 01 M 8/02

テーマコード(参考)
Z 4 J 0 0 2
5 H 0 2 6
P

審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-174352

(22)出願日 平成10年6月22日 (1998.6.22)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 谷口 拓未

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 川角 昌弥

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100095669

弁理士 上野 登 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高耐久性固体高分子電解質

(57)【要約】

【課題】 フッ素系電解質と同等以上、もしくは実用上十分な耐酸化性を有し、しかも低コストで製造可能な高耐久性固体高分子電解質を提供すること。

【解決手段】 電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物（例えば、スルホン酸基を導入したポリスチレンーグラフトーエチレンテトラフルオロエチレン樹脂やスルホン酸基を導入したポリエーテルスルホン等）と、燐を含む化合物（例えば、ポリビニルホスホン、ホスホン酸基を有するポリエーテルスルホン等）とを、燐を含む官能基が全電解質の0.1mo1%以上、好ましくは5mo1%以上となるように混合した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と、燐を含む化合物とを混合することにより得られる高耐久性固体高分子電解質。

【請求項2】前記燐を含む化合物が、ホスホン酸基を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載の高耐久性固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高耐久性固体高分子電解質に関し、さらに詳しくは、燃料電池、水電解、ハロゲン化水素酸電解、食塩電解、酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等に用いられる電解質膜等に好適な耐酸化性等に優れた高耐久性固体高分子電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、纖維、あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等、各種の用途に利用されているものである。

【0003】特に、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）の商品名で知られるパーカルオロスルホン酸膜に代表されるフッ素系電解質膜は、化学的安定性が非常に高いことから、過酷な条件下で使用される電解質膜として賞用されている。

【0004】例えば、改質ガス燃料電池は、プロトン伝導性の固体高分子電解質膜の両面に一对の電極を設け、メタン、メタノール等、低分子の炭化水素を改質することにより得られる水素ガスを燃料ガスとして一方の電極（燃料極）へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤として異なる電極（空気極）へ供給し、起電力を得るものである。また、水電解は、固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解することにより水素と酸素を製造する方法である。

【0005】燃料電池や水電解の場合、固体高分子電解質膜と電極の界面に形成された触媒層において過酸化物が生成し、生成した過酸化物が拡散しながら過酸化物ラジカルとなって劣化反応を起こすので、耐酸化性に乏しい炭化水素系電解質膜を使用することができない。そのため、燃料電池や水電解においては、一般に、高いプロトン伝導性を有するパーカルオロスルホン酸膜が用いられている。

【0006】また、食塩電解は、固体高分子電解質膜を用いて塩化ナトリウム水溶液を電気分解することにより、水酸化ナトリウムと、塩素と、水素を製造する方法である。この場合、固体高分子電解質膜は、塩素と高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液にさらされるの

で、これらに対する耐性の乏しい炭化水素系電解質膜を使用することができない。そのため、食塩電解用の固体高分子電解質膜には、一般に、塩素及び高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対して耐性があり、さらに発生するイオンの逆拡散を防ぐために表面に部分的にカルボン酸基を導入したパーカルオロスルホン酸膜が用いられている。

【0007】ところで、パーカルオロスルホン酸膜に代表されるフッ素系電解質は、C—F結合を有しているために化学的安定性が非常に高く、上述した燃料電池用、水電解用、あるいは食塩電解用の固体高分子電解質膜の他、ハロゲン化水素酸電解用の固体高分子電解質膜としても用いられ、さらにはプロトン伝導性を利用して、湿度センサ、ガスセンサ、酸素濃縮器等にも広く応用されているものである。

【0008】しかしながら、フッ素系電解質は製造が困難で、非常に高価であるという欠点がある。そのため、フッ素系電解質膜は、宇宙用あるいは軍用の固体高分子型燃料電池等、特殊な用途に用いられ、自動車用の低公害動力源としての固体高分子型燃料電池等、民生用への応用を困難なものとしていた。

【0009】フッ素系電解質以外の高分子電解質の検討例としては、スイス特許App1.02636/93-6の、スルホン酸基を導入した架橋型ポリスチレングラフト樹脂膜や、特開平10-45913のスルホン酸型を導入したポリエーテルスルホン樹脂等の炭化水素系電解質がある。

【0010】これらの炭化水素系電解質膜は、ナフィオンに代表されるフッ素系電解質膜と比較すると、製造が容易で低コストという利点がある。しかしその一方で、炭化水素系電解質膜は、上述したように耐酸化性が低いという問題が残されていた。耐酸化性が低い理由は、炭化水素化合物は一般にラジカルに対する耐久性が低く、炭化水素骨格を有する電解質はラジカルによる劣化反応（過酸化物ラジカルによる酸化反応）を起こしやすいためである。

【0011】そこで、フッ素系電解質膜と同等以上の耐酸化性を有し、しかも低コストで製造可能な固体高分子電解質膜を得るために、従来から種々の試みがなされている。例えば、特開平9-102322号公報には、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた主鎖と、スルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成される、スルホン酸型ポリスチレンーグラフトーエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）膜が提案されている。

【0012】また、米国特許第4,012,303号及び米国特許第4,605,685号には、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた膜に、 α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンをグラフト重合させ、これにスルホン酸基を導入して固

体高分子電解質膜とした、スルホン酸型ポリ(トリフルオロオロスチレン)-グラフト-ETFE膜が提案されている。これは、前記のスルホン酸基を導入したポリスチレン側鎖部の化学的安定性が十分ではないとの認識を前提に、スチレンの代わりに、スチレンをフッ素化した α , β -トリフルオロオロスチレンを用いたものである。

【0013】前述したスイス特許App.1.02 636/93-6の架橋型スルホン酸基導入型ポリスチレングラフト樹脂膜は、劣化しやすい炭化水素部であるポリスチレン樹脂に架橋することにより、酸化劣化時の低分子量成分の脱離を抑制し、燃料電池用の電解質膜として利用した場合の耐久性を向上させる試みと考えることもできる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】特開平9-102322号公報に開示されているスルホン酸型ポリスチレン-グラフト-ETFE膜は、安価であり、燃料電池用の固体高分子電解質膜として十分な強度を有し、しかもスルホン酸基導入量を増やすことによって導電率を向上させることが可能とされている。

【0015】しかしながら、スルホン酸型ポリスチレン-グラフト-ETFE膜は、炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合によって作られた主鎖部分の耐酸化性は高いが、スルホン酸基を導入した側鎖部分は、酸化劣化を受けやすい炭化水素系高分子である。従って、これを燃料電池に用いた場合には、膜全体の耐酸化性が不十分であり、耐久性に乏しいという問題がある。

【0016】一方、米国特許第4,012,303号等に開示されているスルホン酸型ポリ(トリフルオロオロスチレン)-グラフト-ETFE膜は、側鎖部分をフッ素系高分子で構成しているために、上述の問題を解決していると思われる。

【0017】しかしながら、側鎖部分の原料となる α , β , β -トリフルオロオロスチレンは、合成が困難であるため、燃料電池用の固体高分子電解質膜として応用することを考えた場合には、前述のナフィオンの場合と同様にコストの問題がある。また、 α , β , β -トリフルオロオロスチレンは劣化しやすいために取り扱いが困難で、重合反応性が低いという性質がある。そのため、グラフト側鎖として導入できる量が低く、得られる膜の導電率が低いという問題が残されている。

【0018】架橋型スルホン酸型ポリスチレン-グラフト膜の耐久性は、架橋を導入していないスルホン酸型ポリスチレン-グラフト膜と比較すると高いが、その理由は、物理的結合を増すことによって、劣化によって生じた成分の脱離を防ぐものであり、高分子の耐久性そのものが改善されではおらず、本質的改善とは言えない。

【0019】本発明が解決しようとする課題は、フッ素系電解質と同等以上、もしくは実用上十分な耐酸化性を

有し、しかも低コストで製造可能な高耐久性固体高分子電解質を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明に係る高耐久性固体高分子電解質は、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と、燐を含む化合物とを混合することにより得られるものであることを要旨とするものである。

【0021】この場合、炭化水素部を有する高分子化合物には、電解質基が導入可能な部分に対し、スルホン酸基、カルボン酸基等の電解質基が導入されている必要がある。また、燐を含む化合物には、3価の燐を含む官能基及び/又は5価の燐を含む官能基が含まれる種々の化合物が含まれる。また、燐を含む化合物としては、ホスホン酸基を有する化合物が特に好ましい。

【0022】本発明に係る高耐久性固体高分子電解質は、安価な電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と、燐を含む化合物とを混合することにより得られるものであり、固体高分子電解質に対し、燐を含む官能基が導入されているので、燐を含む官能基により、炭化水素部を有する高分子化合物の酸化劣化反応が抑制される。これにより、フッ素系電解質と同等以上、もしくは実用上十分な耐酸化性を有し、しかも安価な高耐久性固体高分子電解質を得ることが可能となる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明に係る高耐久性固体高分子電解質は、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と、燐を含む化合物とを混合することにより得られるものである。

【0024】炭化水素部を有する高分子化合物は、高耐久性固体高分子電解質の基材の一部を構成するものであり、高分子化合物を構成する分子鎖のいずれかにC-H結合を有し、かつ電解質基を導入することが可能なものを意味する。また、電解質基とは、スルホン酸基、カルボン酸基等、電解質イオンを有する官能基をいう。さらに、炭化水素部を有する高分子化合物には、電解質基を導入することが可能な部分に対し、上述の電解質基が所定の導入率で導入されている。

【0025】炭化水素部を有する高分子化合物の具体例としては、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、直鎖型フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、架橋型フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、直鎖型ポリスチレン樹脂、架橋型ポリスチレン樹脂、直鎖型ポリ(トリフルオロオロスチレン)樹脂、架橋型(トリフルオロオロスチレン)樹脂、ポリ(2,3-ジフェニル-1,4-フェニレンオキシド)樹脂、ポリ(アリルエーテルケトン)樹脂、ポリ(アリレンエーテルスルホン)樹脂、ポリ(フェニルキノサンリン)樹脂、ポリ(ベンジルシラン)樹脂、ポリスチレン-グラフト-エチレン

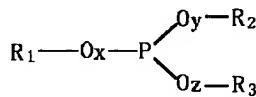
テトラフルオロエチレン樹脂、ポリスチレンーグラフト一ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリスチレンーグラフト一テトラフルオロエチレン樹脂等が一例として挙げられる。

【0026】中でも、ポリスチレンーグラフト一エチレンテトラフルオロエチレン樹脂に代表される、エチレンテトラフルオロスチレン樹脂を主鎖とし、電解質基を導入可能な炭化水素系高分子を側鎖とするエチレンテトラフルオロエチレン樹脂のグラフト共重合体、ポリエーテルスルホン樹脂及びポリエーテルエーテルケトン樹脂は、安価であり、薄膜化したときに十分な強度を有し、しかも電解質基の種類及び導入量を調節することにより導電率を容易に制御することができるので、炭化水素部を有する高分子化合物として特に好適である。

【0027】また、燐を含む化合物とは、燐を含む官能基が含まれている物質をいい、燐を含む官能基を有する化合物、及び主鎖もしくは側鎖中に燐を含む官能基を有する高分子化合物の双方が該当する。また、燐を含む官能基には、3価の燐を含む官能基と、5価の燐を含む官能基とがあるが、本発明でいう「燐を含む官能基」には、3価及び5価の官能基の双方が含まれる。これらの燐を含む官能基は、次の化1の式（3価の燐を含む官能基）、及び化2の式（5価の燐を含む官能基）に示すような一般式で表すことができる。

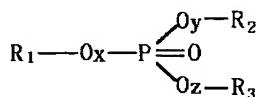
【0028】

【化1】



【0029】

【化2】



【0030】なお、化1の式及び化2の式において、 x 、 y 、及び z は、0又は1の値をとる。また、化1の式及び化2の式において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、一般式 $C_m H_n$ で表される直鎖、環状、もしくは分岐構造のある炭化水素化合物、又はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子もしくは水素原子である。さらに、化1の式及び化2の式において、 y 又は z が1の場合には、 R_2 又は R_3 は、金属原子でもよい。

【0031】燐を含む官能基の具体例としては、ホスホン酸基、ホスホン酸エステル基、ホスファイト基、リン酸、リン酸エステル等が挙げられる。中でも、ホスホン酸基は、安価であり、炭化水素部を有する高分子化合物に対し高い耐酸化性を付与することができるので、燐を含む官能基として特に好適である。

【0032】また、燐を含む化合物の具体例としては、ポリビニルホスホン酸、あるいはホスホン酸基等を導入したポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、直鎖型フェノールーホルムアルデヒド樹脂、架橋型フェノールーホルムアルデヒド樹脂、直鎖型ポリスチレン樹脂、架橋型ポリスチレン樹脂、直鎖型ポリ（トリフルオロスチレン）樹脂、架橋型（トリフルオロスチレン）樹脂、ポリ（2、3-ジフェニル-1、4-フェニレンオキシド）樹脂、ポリ（アリルエーテルケトン）樹脂、ポリ（アリレンエーテルスルホン）樹脂、ポリ（フェニルキノサンリン）樹脂、ポリ（ベンジルシラン）樹脂、ポリスチレンーグラフト一エチレンテトラフルオロエチレン樹脂、ポリスチレンーグラフト一ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリスチレンーグラフト一テトラフルオロエチレン樹脂等が一例として挙げられる。

【0033】電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と燐を含む化合物との混合方法は、特に限定されるものではなく、種々の方法を用いることができる。例えば、溶液によるドープ又はブレンドでもよい。また、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と燐を含む化合物の双方が熱溶融するものである場合には、熱溶融によるブレンドでもよい。

【0034】また、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と、燐を含む化合物とを均一に混合することにより、固体高分子電解質全体に燐を含む化合物を均一に分散させた構造としてもよい。あるいは、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物のみで固体高分子電解質の主要部を構成し、耐酸化性が要求される部分のみを電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と燐を含む化合物との混合物で構成してもよい。

【0035】例えば、固体高分子電解質膜を過酸化物溶液に浸漬した状態で加熱する場合のように、膜中でラジカルがランダムに生成するような環境では、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と燐を含む化合物とを均一に混合し、燐を含む化合物を固体高分子電解質膜中に均一に分散させた構造が有効である。

【0036】一方、水電解用あるいは燃料電池用の電解質膜のように膜表面の触媒層で過酸化物が生成し、生成した過酸化物が拡散しながら過酸化物ラジカルとなって劣化反応を起こす環境では、燐を含む化合物が膜中に均一に分散している必要はない。この場合には、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物に対して燐を含む化合物をドープすることにより、酸化劣化反応の最も激しい膜の表面部分のみを電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と燐を含む化合物の混合物とすればよい。

【0037】あるいは、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と燐を含む化合物の混合物からなる膜状成形物を、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物のみからなる電解質と電極の間に挿入する方法も、電

解質膜の性能維持のために有効と考えられる。

【0038】また、炭化水素部を有する高分子化合物中に導入する電解質基の種類及び量、あるいは、燐を含む化合物と、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物との混合比率は、導電率、耐酸化性等、固体高分子電解質に要求される特性に応じて調整すればよい。

【0039】すなわち、燐を含む官能基の導入量が多くなるほど、耐酸化性は向上する。しかし、燐を含む官能基は弱酸性基であるために、導入量が増大するに伴い、材料全体の導電率が低下する。従って、耐酸化性のみを問題とし、高い導電率が要求されないような用途に用いられる場合には、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物に対する、燐を含む化合物の混合比率を増大させればよい。

【0040】一方、燃料電池や水電解のように、高い耐酸化性に加え、高い導電率特性が要求される場合には、燐を含む化合物と、スルホン酸基等の強酸基を導入した炭化水素部を有する高分子化合物とを所定の比率で混合すればよい。また、食塩電解のように、塩素や高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対する高い耐性が要求されると同時に、イオンの逆拡散を防ぐ必要がある場合には、燐を含む化合物と、スルホン酸基及びカルボン酸基を導入した炭化水素部を有する高分子化合物とを所定の比率で混合すればよい。

【0041】但し、燐を含む官能基の導入量が全電解質基の0.1m o 1%未満になると、耐酸化性向上効果が十分ではなくなる。従って、燐を含む官能基の導入量は、全電解質基の0.1m o 1%以上とする必要がある。特に、燃料電池、水電解、食塩電解等、過酷な条件下で使用される固体高分子電解質の場合には、燐を含む官能基は5m o 1%以上が好適である。

【0042】以上、詳細に説明したように、本発明に係る高耐久性固体高分子電解質は、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と、酸化反応を抑制する機能を持つホスホン酸基等の燐を含む官能基を有する化合物を混合することにより得られるものである。

【0043】固体高分子電解質の耐酸化性を向上させる目的で燐酸およびホスホン酸化合物を用いた例は、従来にはない。電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と、燐を含む化合物とを混合することにより、炭化水素部を有する高分子化合物の耐酸化性を向上させることができる点は、本願発明者らによって初めて見いだされたものである。

【0044】しかしながら、その機構の詳細は不明である。おそらく、燐を含む官能基を有する化合物を混合することによって、固体高分子電解質全体の耐酸化性が向上するのは、系中の過酸化物が熱あるいはイオンによって過酸化物ラジカルへと変化する反応を、燐を含む官能基が阻害しているためと考えられる。

【0045】(実施例1) ポリビニルホスホン酸をド

ープしたスルホン酸型グラフト系電解質膜

初めに、以下の手順に従い、スルホン酸型グラフト系電解質膜を作製した。すなわち、2MeV、20kGyの電子線を、厚さ50μm、50mm×50mmの大きさのエチレン-テトラフルオロエチレン共重合膜（以下、これを「ETFE膜」という）にドライアイス冷却下で照射し、ETFE膜内部にラジカルを生成させた。

【0046】このETFE膜をドライアイス冷却下で保存し、室温に戻した後に速やかに過剰量のスチレンモノマーに浸漬して、反応容器内部を窒素置換した後、60℃で60時間加熱処理してポリスチレングラフト鎖を導入した。反応後は、クロロホルムを用いて還流処理することにより非グラフト成分（スチレンモノマーおよびホモポリマー）を抽出除去し、80℃で減圧乾燥して、グラフト率85%のポリスチレン-グラフト-ETFE膜（以下、これを「ETFE-g-PSt膜」という）を得た。

【0047】得られたETFE-g-PSt膜を、クロロスルホン酸30重量部、テトラクロロエタン70重量部の混合溶液に室温で1時間浸漬し、膜のスチレン単位に対してクロロスルホン基を導入した。反応後、膜をエタノールで洗浄して未反応成分を除去し、クロロスルホン酸基を導入したETFE-g-PSt膜を得た。

【0048】この膜を1N水酸化カリウム水溶液に浸漬し、1時間加熱還流処理することによってクロロスルホン酸基を加水分解した。さらに、1N硫酸を用いて1時間煮沸することによりスルホン酸基のプロトン交換を行った。得られた膜を蒸留水で洗浄した後、80℃で減圧乾燥して、当量重量410g/eqのスルホン酸型ETFE-g-PSt膜を得た。なお、得られたスルホン酸型ETFE-g-PSt膜のグラフト率は、次の数1の式より算出した。

【0049】

$$[\text{数1}] \text{ グラフト率 (\%)} = (W_{\text{ETFE}-g-\text{PSt}} - W_{\text{ETFE}}) \times 100 / W_{\text{ETFE}}$$

但し、 $W_{\text{ETFE}-g-\text{PSt}}$ ：グラフト化反応後の膜重量(g)、

W_{ETFE} ：反応前の膜重量(g)

【0050】また、当量重量EWは、以下の手順により測定した。すなわち、乾燥した膜0.1~0.2gを0.1N水酸化ナトリウム水溶液20mlに室温で12時間浸漬し、膜中のホスホン酸基をナトリウム交換した。同時に、膜を加えない水酸化ナトリウム水溶液も同様に調製してブランクとした。

【0051】浸漬後、水酸化ナトリウム溶液から膜を取り出し、膜を蒸留水で洗浄して洗液を浸漬液に加えたものを滴定用試料とした。自動滴定装置（平沼製Comtite T-900）を用いて、0.5N塩酸により試料およびブランクを滴定し、滴定曲線の変曲点より終点を求め、次の数2の式により膜のEWを算出した。

【0052】

$$【数2】 EW(g/eq) = W / ((Q_{blank} - Q_{sample}) / 1000 \times 0.5 \times F_{HCl})$$

但し、W : 膜重量(g)、

Q_{blank} : ブランクに対する滴定量(ml)、

Q_{sample} : 試料に対する滴定量(ml)、

F_{HCl} : 0.5N塩酸の力価

【0053】次に、得られたスルホン酸型ETFE-g-PSt膜を、過剰量のポリビニルホスホン酸(ゼネラルサイエンスコーポレーション製)の10%水溶液に浸漬し、1時間加熱還流処理した。処理後、室温で膜を水洗し、減圧乾燥してポリビニルホスホン酸を10wt%ドープしたスルホン酸型ETFE-g-PSt膜を得た。

【0054】(比較例1) スルホン酸型グラフト系電解質膜

ポリビニルホスホン酸のドープを行わなかった以外は、実施例1と同様の手順に従い、当量重量410g/eqのスルホン酸型ETFE-g-PSt膜を得た。

【0055】実施例1で得られたポリビニルホスホン酸をドープしたスルホン酸型ETFE-g-PSt膜、及び比較例1で得られたスルホン酸型ETFE-g-PSt膜について、耐酸化性評価を行った。なお、膜の耐酸化性は、3%過酸化水素水50ml中に約100mgの膜を加え、塩化第二鉄20ppmを添加して加熱還流処理し、所定時間後の膜の重量変化を測定することにより評価した。結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

	耐酸化試験時間		
	10分	1時間	2時間
試料	重量維持(%)		
実施例1	100	95	95
比較例1	38	38	38

【0057】スルホン酸型ETFE-g-PSt膜(比較例1)は、耐酸化試験10分で分解して初期重量の38%まで減少した。耐酸化試験後の膜は、酸化劣化によって炭化水素鎖部分(ポリスチレングラフト鎖)が完全に脱離した状態であった。

【0058】これに対してポリビニルホスホン酸をドープしたスルホン酸型ETFE-g-PSt膜(実施例1)は、同様の条件下で2時間処理を行っても重量変化

をほとんど示さず、透明で均一な膜状態を維持していた。

【0059】以上の結果より、炭化水素系電解質膜に対してホスホン酸基を有する成分をドープすることによって、炭化水素系電解質膜の耐酸化性が向上することが明らかになった。

【0060】(比較例2) スルホン酸型ポリエーテルスルホン膜

ポリエーテルスルホン(Scientific Polymer Products, Inc.社製。以下、これを「PES」という)10gを濃硫酸100mlに加え、室温、窒素気流下でクロロスルホン酸90g(ポリエーテルスルホン単位に対して18倍量)を2時間で滴下し、さらに室温で1時間反応を行った。反応後、均一溶液となった反応溶液を3lの蒸留水に滴下してスルホン化PESを析出させ、ろ過回収した。

【0061】さらに、1N水酸化カリウム水溶液を用いて1時間加熱還流処理して完全に加水分解し、1N塩酸を用いて1時間加熱還流処理してプロトン交換を行った。蒸留水で洗浄した後、80°Cで減圧乾燥して、スルホン化PESを得た。

【0062】得られたスルホン化PESの5%DMF溶液をガラス基板状に流延塗布し、150°Cで減圧乾燥して溶媒を除去して製膜することにより、当量重量2000g/eqのスルホン酸型PES膜を得た。

【0063】(実施例2) ホスホン酸型ポリエーテルスルホン/スルホン酸型ポリエーテルスルホンブレンド膜

PES10gを二硫化炭素100mlに加え、クロロメチルメチルエーテル150ml、無水塩化亜鉛10gを添加して、室温で4時間反応を行い、フェニル単位にクロロメチル基を導入した。反応後は、均一溶液となった反応溶液を3lのメタノールに滴下してクロロメチル化PESを析出させ、ろ過回収した。この洗浄作業を3回繰り返した後、80°Cで減圧乾燥して、クロロメチル化PESを得た。

【0064】クロロメチル化PESの5%ジエチルカルビトール(以下、これを「DEC」という)溶液を、トリエチルホスファイト(以下、これを「TEP」という)とDECの等量混合液に還流条件下で滴下し、2時間反応を行った。反応後、反応溶液をヘキサンに滴下し、ホスホネート化PESを析出させ、ろ過回収した。10N塩酸を用いて24時間加熱還流処理してホスホネートを加水分解し、蒸留水で洗浄した後、80°Cで減圧乾燥して、ホスホン酸化PESを得た。

【0065】作製した当量重量1000g/eqのホスホン酸化PESの5%ジメチルホルムアミド(以下、これを「DMF」という)溶液と、比較例2で得た当量重量2000g/eqのスルホン酸化PESの5%DMF溶液とを1:1の割合で混合した後、ガラス基板状に流

延塗布し、150°Cで減圧乾燥して溶媒を除去して製膜することにより、ホスホン酸型ポリエーテルスルホン／スルホン酸型ポリエーテルスルホンブレンド膜を得た。

【0066】(実施例3) ポリビニルホスホン酸／スルホン酸型ポリエーテルスルホンブレンド膜

実施例1で用いたポリビニルホスホン酸の5%D MF溶液と、比較例2の方法で作製したスルホン酸化PESの5%D MF溶液とを1:1の割合で混合した後、ガラス基板状に流延塗布し、150°Cで減圧乾燥して溶媒を除去して製膜することにより、ポリビニルホスホン酸／スルホン酸型ポリエーテルスルホンブレンド膜を得た。

【0067】(比較例3) スルホン酸型ポリエーテルエーテルケトン膜

PESに代えて、ポリエーテルエーテルケトン(以下、これを「PEEK」という)を用いた他は比較例2とほぼ同様にして、当量重量1900g/eqのスルホン酸型PEEK膜を得た。

【0068】(実施例4) ホスホン酸型ポリエーテルエーテルケトン／スルホン酸型ポリエーテルエーテルケトンブレンド膜

PESに代えて、PEEKを用いた他は実施例2とほぼ同様にして、当量重量1000g/eqのホスホン酸型

PEEK膜を得た。このホスホン酸型PEEKの5%D MF溶液と、比較例3で得たスルホン酸型PEEKの5%D MF溶液とを1:1の割合で混合した後、ガラス基板状に流延塗布し、150°Cで減圧乾燥して溶媒を除去して製膜することにより、ホスホン酸型ポリエーテルエーテルケトン／スルホン酸型ポリエーテルエーテルケトンブレンド膜を得た。

【0069】(実施例5) ポリビニルホスホン酸／スルホン酸型ポリエーテルエーテルケトンブレンド膜

実施例1で用いたポリビニルホスホン酸の5%D MF溶液と、比較例3で得たスルホン酸型PEEKの5%D MF溶液とを1:1の割合で混合した後、ガラス基板状に流延塗布し、150°Cで減圧乾燥して溶媒を除去して製膜することにより、ポリビニルホスホン酸／スルホン酸型ポリエーテルエーテルケトンブレンド膜を得た。

【0070】実施例2～5で得られたホスホン酸基含有高分子成分をブレンドしたスルホン酸型高分子膜、及び、比較例2～3で得られたスルホン酸型高分子膜について、実施例1と同様の手順に従い、耐酸化性試験を行った。結果を表2に示す。

【0071】

【表2】

試料	組成	ホスホン酸型高分子成分含有率(wt%)	耐酸化試験時間		
			10分	1時間	2時間
実施例2	スルホン酸型PES／ホスホン酸型PES	50	100	95	95
実施例3	スルホン酸型PES／ポリビニルホスホン酸	50	100	95	80
比較例2	スルホン酸型PES	0	—	—	分解溶解
実施例4	スルホン酸型PEEK／ホスホン酸型PEEK	50	100	95	90
実施例5	スルホン酸型PEEK／ポリビニルホスホン酸	50	100	90	80
比較例3	スルホン酸型PEEK	0	—	—	分解溶解

【0072】ホスホン酸型高分子成分を全く含んでいないスルホン酸型高分子膜(比較例2および3)は、耐酸化試験2時間で分解して水溶化した。また、ホスホン酸型高分子成分をブレンドした、ホスホン酸型高分子成分の含有率が50%であるスルホン酸型高分子膜(実施例2、3、4及び5)の場合、耐酸化試験2時間経過後の重量維持率は、80～95%を示しており、スルホン酸型高分子膜の場合(比較例2および3)と比較すると高い耐酸化性を示した。

【0073】以上の結果より、炭化水素系電解質膜とホスホン酸基を有する成分とをブレンドすることによって、炭化水素系電解質膜の耐酸化性が向上することが明

らかになった。

【0074】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は、上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【0075】例えば、上記実施の形態では、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物として、スルホン酸基を有するエチレンテトラフルオロエチレンを主鎖とするグラフト共重合体、ポリエーテルエーテルケトン、あるいはポリエーテルスルホンを用いているが、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物はこれに限定されるものではなく、カルボン酸基等の他の電解質基を有す

る炭化水素系電解質でも良く、あるいは他の炭化水素部を有する高分子化合物を用いても良い。

【0076】また、上記実施の形態では、燐を含む化合物として、ポリビニルホスホン酸、ホスホン酸基を導入したポリエーテルスルホン、ホスホン酸基を導入したポリエーテルエーテルケトンを用いているが、燐を含む化合物はこれに限定されるものではなく、他の燐を含む官能基、例えばホスホン酸エステル基、ホスファイト基等を有する各種の化合物を用いても良い。

【0077】さらに、上記実施の形態では、スルホン酸基を有する炭化水素系電解質に対して、ホスホン酸基を有する化合物を均一にドープすることにより、固体高分子電解質の耐酸化性を向上させているが、実際に使用する条件下で最も酸化劣化の激しい部分、例えば、スルホン酸基を有する炭化水素系電解質の表面に、ホスホン酸基を有する化合物、あるいは、スルホン酸基を有する炭化水素系電解質とホスホン酸基を有する化合物の混合物からなる膜状成型物を、ホットプレス等の手段により機械的にはり合わせても良く、これにより実際に使用する

上で、上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。

【0078】

【発明の効果】本発明に係る高耐久性固体高分子電解質は、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と、燐を含有する化合物を混合するようにしたので、炭化水素部の耐酸化性が向上し、高い耐久性を有する固体高分子電解質が得られるという効果がある。

【0079】また、炭化水素部を有する高分子化合物は、相対的に安価であるので、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と燐を含む高分子化合物とを混合することにより、フッ素系電解質と同等以上、もしくは実用上十分な耐酸化性を有する高耐久性固体高分子電解質を安価に製造できるという効果がある。

【0080】そのため、これを例えば固体高分子型燃料電池用の電解質膜として用いれば、耐久性に優れた固体高分子型燃料電池が安価に製造可能となるものであり、産業上その効果の極めて大きい発明である。

フロントページの続き

(72)発明者 森本 友

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 4J002 BC031 BC032 BC111 BC112
BN031 BN032 BQ002 CC031
CC032 CH091 CH092 CN031
CN032 CP211 CP212 GD00
GQ00
5H026 AA06 EE11 EE15 EE17 EE18